

Über die Erden des Gadolinites von Ytterby.

Von Dr. Carl Auer v. Welsbach.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

II. Abhandlung.

(Mit 2 Tafeln.)

Das Spectralverfahren.

Wegen des leichteren Verständnisses dieser Untersuchungen erscheint es zweckmässig, diesen Theil dem mehr chemischen voranzustellen, und wegen des noch grösseren Umfanges des letzteren beide getrennt zu publiciren.

Das wesentlich Neue, das diese Arbeit bietet, ist eine bisher nicht zur Anwendung gebrachte Methode der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, bei welcher es möglich ist, ohne irgendwie grössere experimentelle Hilfsmittel, die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Prüfung bis zu einer weiten Grenze zu steigern.

Es ist dies nothwendig, wenn einerseits ein endgiltiger Aufschluss über die Reinheit vieler bisher dargestellten Präparate, anderseits ein klarer Einblick in die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen erhalten werden soll, da das Funkenspectrum für diese Untersuchungen in den meisten Fällen ausschliesslich zur Entscheidung heranzuziehen ist, um so mehr, wenn manche bisher als charakteristisch bezeichnete Reactionen sich als trügerisch herausstellen, wie ich in der späteren Publication nachweisen werde.

Eine der Schwierigkeiten, einen derartigen Aufschluss zu erhalten, liegt in dem an und für sich so ausserordentlichen Glanze und der überaus grossen Empfindlichkeit des Yttriumspectrum.

Da nun das Yttrium der überwiegende Bestandtheil der Ytterit-Erden des Gadolinitis ist und die Trennung, wie bekannt, keine leichte ist, ferner von den übrigen nicht alle helle Spectren besitzen, so fällt dieses Moment so schwer in's Gewicht.

Ähnlich verhält es sich bei allen das Ytterbium als Hauptbestandtheil enthaltenden Fractionen.

Es ist selbstverständlich, dass unter solchen Umständen die Anwendung von Strömen so geringer Intensität wie der durch eine Leydnerflasche condensirte Strom eines mittleren Ruhmkorff-Inductionsapparates ist, in Bezug auf die Untersuchung jener „Yttererde-Fractionen“ auf die bestimmt vorhandenen Beimengungen anderer Körper kein Resultat ergab.¹

Das Yttriumspectrum schien überall allein zu bestehen.

Die experimentellen Hilfsmittel müssten also um Bedeutesendes erhöht werden.

Die Ströme grosser Ruhmkorff-Apparate, durch mehrere Flaschen geladen, geben unter Umständen allerdings glänzende Spectra.

Ich unterlasse es schon an dieser Stelle näher darauf einzugehen, weil ich weiter unten auf den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der neuen eingehen werde.

Bekanntlich ist der Intensität der Ströme einer Inductions-Rolle eine nahe Grenze gesetzt.

Ohne Gefahr für das Instrument kann die Intensität des Primärstromes nicht so hoch genommen werden, als es unter Umständen die Untersuchungen verlangen.

Da der nun zu den Versuchen zu verwendende Strom nothwendigerweise eine solche Spannungsdifferenz haben müsste, um eine mehrere Millimeter betragende Luftschicht zu durchbrechen, so würde die Polsubstanz mit Heftigkeit zerstäubt

¹ Wie gering die Empfindlichkeit ist, mag sich aus folgendem Falle ergeben; man folgerte nicht mit Unrecht daraus, dass die Spectralanalyse nicht das beste Untersuchungsmittel wäre, sondern auf diesem Gebiete vorerst der Wage die Entscheidung zufiele. Als Nilson während seiner Untersuchungen über das Ytterbium und Scandium Thalén ein Präparat zur Spectralprüfung übergab, erklärte letzterer dasselbe als reines Ytterbin; indess das Äquivalentgewicht ergab unzweifelhaft, dass dasselbe etwa drei Procente Scandium enthielt.

werden und es würde sich nicht aus den entwickelten Dämpfen eine genügend lange und gutleitende Brücke herstellen lassen, ohne die vom übergehenden Strome dann umhüllten Pole nicht bis zum Glühen zu erhitzen.

Um die störenden Umstände zu beseitigen, die der Anwendung von intensiven Strömen in den Weg stehen, gibt es indess ein Mittel; nämlich eine Brücke metallischer Dämpfe, die von Pol zu Pol reicht, vom Anbeginne der Entladung herzustellen, das heisst dem Strome die Aufgabe nicht mehr selbst zu überlassen, sich Bahn zu brechen.

Man kann dann die Potentialdifferenz des Stromes um Enormes erniedrigen, um doch die ganz gleichen, wenn nicht noch besseren Resultate zu erzielen.

Das grösste Licht strahlt dann die Brücke aus; ähnlich dem Verglühen eines dünnen Drahtes zwischen den Polen einer Batterie.

Die directe Herstellung metallischer Dämpfe zwischen fixen Polen stiesse wenigstens in den meisten Fällen auf unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten.

Dass es verschiedene Wege gibt, diese Versuchsbedingungen zu verwirklichen, unterliegt keinem Zweifel. Es handelt sich nur darum, dies in möglichst einfacher Weise zu thun.

Die Menge Dampf, die genügt, die Brücke herzustellen, ist, wie man sehen wird, überaus klein.

Ich supponire zwei aus Drahtstücken, etwa Kupferdraht gebildete Pole.

Man schalte sie nun ein in einen Strom von bedeutender Intensität, vielleicht dem von vier Bunsen'schen Elementen.

Werden nun die Drähte unter Reibung übereinander hinweggeführt, so wird eine Spur der Substanz abgerieben, die von dem Drahte vor sich her geschoben wird. Der Strom ist vollständig geschlossen. Im letzten Augenblicke der Berührung der beiden Pole concentrirt sich die Intensität des Stromes auf diese kleinen Theilchen, sie sofort zum Verdampfen erheizend. In diesem Momente der Dampfbildung soll ein Strom von gleichfalls bedeutender Intensität und solcher Spannungsdifferenz, dass er in der gebildeten Dampfschichte seine Brücke findet, übergehen.

Die Bewegung der Pole ist vorgeschritten und rasch, bevor der secundäre Strom zu Ende, hat sich die Dampfschichte ver-

längert. Nun findet auch der zweite Strom jenen Widerstand, um die gebildete Brücke in starkes Glühen zu versetzen.

Der unmittelbar dem galvanischen Strome nacheilende Strom ist leicht gefunden: der Extrastrom.

Die Extrastromspirale, in der die günstigste Form für die Erzeugung intensiver Inductionsströme gegeben ist, ersetzt hier den Ruhmkorff-Apparat sammt den Flaschen.

Die Energie des galvanischen Stromes ist so in geeigneter Weise umgestaltet.

Folgendes einfache Experiment, das leicht anzustellen ist und wohl oft genug angestellt worden ist, lässt das Princip instructiv darstellen.

Es sei eine aus etwa 1000 Windungen eines $2\frac{1}{2}$ Mm. dicken Drahtes erzeugte Magnetisirungsspirale mit ungefähr 3 Cm. starkem und 20 Cm. langem Eisenkerne gegeben. Man schalte dieselbe in eine 4zellige Bunsen'sche Batterie ein.

Beim Öffnen zeigt sich, falls es ohne besondere Reibung geschah, ein kleiner, aber heller Funke. Ungleich glänzender wird die Erscheinung, sobald das Öffnen unter Reibung der Pole geschieht. Ein 3—4 Mm. langer hellleuchtender Funke zeigt den Weg, den der nacheilende Extrastrom genommen. Untersucht man das Spectrum dieses Funkens, so zeigt sich ein überaus glänzendes Spectralphänomen.

Befeuchtet man die Pole mit Substanz, so tritt die Erscheinung noch blendender auf; dabei leuchtet der Funke nur in dem Lichte, das von der in Dampf verwandelten Polsubstanz ausgestrahlt werden kann.

Mit abnehmender Reibung bei sonst gleichen Verhältnissen nimmt auch hier die Erscheinung successive an Glanz ab.

Aus dem bisher Gesagten geht es wohl a priori hervor, dass das so erzeugte Spectrum die besonders angenehme Eigenthümlichkeit besitzt, keine Luftlinien erkennen zu lassen.

Um mich später keiner Wiederholung schuldig zu machen, wende ich mich ohne weitere Darlegung des Allgemeinen zur Besprechung des Speciellen, des Apparates selbst, woraus sich

bei der Erörterung seines Functionirens die letzten allgemeinen Momente des Verfahrens zur Genüge erkennen lassen werden.

Der wichtigste Theil des Instrumentes¹ sind die Pole. Von ihrer Gestalt, Substanz hängt im Wesentlichen der Effect ab.

Der eine Pol besteht aus einem etwa 2 Cm. langen, scharf abgebrochenen cylinderförmigen Kohlestäbchen von etwa 5 Mm. Durchmesser; es ist bestimmt, die zu untersuchenden Körper aufzunehmen. Da entsprechende Kohlestäbe jetzt zur Erzeugung des elektrischen Lichtes im Grossen hergestellt werden, so sind sie leicht zugänglich gemacht.

Der Gegenpol ist aus Platindraht gebildet; ein etwa 3 Cm. langes, 0.6 Mm. im Durchmesser haltendes Drahtstück, das auf einem rechtwinkelig gebogenen Kupferdrahtstück angelöthet ist. Man kann sich solche Pole leicht zu Dutzenden in kurzer Zeit machen.

Der Kohlepol ist in einer Messinghülse befestigt, deren Durchbohrung so gross gewählt ist, dass die Kohle nach ein paar Feilstrichen etwa 1 Mm. tief eingesetzt werden kann; sie hält vollkommen fest und kann leicht ausgewechselt werden.

Der so vorgerichtete Pol wird nun in dem während des Ganges fix bleibenden Träger befestigt; durch mehrere Präcisionsvorrichtungen lässt sich der Pol sowohl in horizontaler als auch in verticaler Richtung verschieben. Er ist in den Apparat eingesetzt, unter einem Winkel von etwa 70° zum Horizont geneigt und wie schon gesagt, nimmt er an keiner Schwingung Theil.

Der aus Platindraht hergestellte Pol soll die Bewegung ausführen, die dem oben erwähnten Experiment nachgeahmt ist, er ist also an dem schwingenden Theile des Apparates befestigt; so zwar, dass das Instrument, kurz vor dem Ingangsetzen gedacht, an der oberen Seite des Kohlestäbchens, wenige Millimeter vom unteren Rande entfernt, sich im senkrechten Abstände von ungefähr 1 Mm. befindet.

Der Platinpol kommt dabei horizontal zu stehen und berührt die Kohle kurz vor seinem Ende.

¹ Siehe Abbildung. Taf. I. Die Ausführung des Apparates besorgte die Firma F. W. Hauck, Hofmechaniker in Wien.

Um die Bewegung auszuführen, ist der Platindraht an einer schwächeren Feder von quadratischem Querschnitte befestigt und diese je nach Bedürfniss der Höhe des Funkens verstellbare schwächere wird von der entsprechend stärkeren getragen.

Die stärkere Feder hält an ihrem Ende den Anker und die daneben befindliche Contactfeder Taf. I *a*, sie ist verschiebbar an dem zweiten Ständer Taf. I. *A* befestigt.

Diese beiden Stative sind neben der Extrastromspirale, welche unter dem Anker steht, auf einem gemeinschaftlichen, massiven Fussbrette befestigt.¹

Man wird aus diesen Angaben die Anordnung der einzelnen Theile entnehmen können, zugleich daraus ersehen, dass die Triebkraft der Strom selbst liefern soll; die nöthige Reibung erzeugt er spielend, sich die Brücke zum Theil auf mechanischem Wege vorbauend. Zum exacten Gange des Apparates ist es aber nöthig, vorerst nicht an jener Stelle des Kohlestäbchens, wo während der Untersuchung die Salzschichte des zu prüfenden Körpers sich befindet, Contact herzustellen, und damit das Instrument durch die in den Strom eingeschaltene Extrastromspirale in Bewegung zu setzen.

Es müsste so der Gang, den ich unten in seiner richtigen Art beschreiben werde, ein unregelmässiger werden, weil eben der Stromschluss von der schlecht leitenden Salzschichte abhängig gemacht würde und er dadurch nicht zu voller Intensität gelangen könnte. Um dies demnach zu erreichen, muss der erste Stromschluss unter günstigeren Bedingungen hergestellt werden. Dazu dient eine über der schon erwähnten Contactfeder angebrachte Schraube, die natürlich isolirt, am Stativ der Feder von einem Träger gehalten wird (Taf. I. *b*).

Die Bewegung beginnt mit der Herstellung des Contactes zwischen den Platintheilen der Schraube und Feder. Der Strom durchläuft in diesem Augenblicke den Apparat in folgender Weise. Er tritt durch die eine Klemmschraube ein, durchläuft dann die Extrastromspirale, geht von da zum Ständer des Kohlepoles,

¹ Der Apparat befindet sich, um den Spectralapparat durch seine Schwingungen nicht zu stören, auf einem eigenen kleinen, aber massiv gebauten Tischchen.

von wo ihn eine Zweigleitung zur Contactschraube führt, tritt in die Contactfeder über und kehrt durch die grosse Feder und den Ständer derselben durch die zweite Klemmschraube zur Batterie zurück.

Durch die Construction dieser Theile wird es erreicht, dass der hergestellte Stromschluss nicht sofort wieder aufgehoben wird, sondern, natürlich den Apparat in voller Bewegung gedacht, einige Zeit geschlossen bleibt.

Dadurch ist dem Strome die Möglichkeit geboten, die entstehenden ihm entgegengesetzt gerichteten Inductionsströme zu überwinden, und so in voller Kraft aufzutreten.

Der kräftig erregte Elektromagnet zieht den Anker an und lässt dadurch den Platinpol mit bedeutender Kraft auf den Kohlepol auftreffen. Der momentan zu kräftige Impuls wird durch den federnden Theil zu einem schwächern noch genügend starken, aber stetigen gemacht.

Nach dem Anschlagen des Platinpoles auf die Kohle hebt sich der erste Contact auf, und es darf dabei — ein Zeichen, dass voller Stromschluss am Kohlepol eingetreten ist — nur ein kaum sichtbares Fünkchen sich bilden. Durch Regulirung der Stellung mittelst der Schrauben ist dies späterhin leicht zu erreichen.

Der Platinpol gleitet nun an dem Kohlestäbchen nach abwärts, zerreibt oder besser gesagt zerstäubt ein wenig die imprägnirte Schichte und verlässt dasselbe in vollster Bewegung begriffen. Die Entladung des Extrastromes erfolgt und ruft die schon erwähnte glänzende Erscheinung hervor.

Mit dem Auftreffen des Ankers an der Kautschukplatte, mit der der Elektromagnet umzogen ist, ist die Bewegung begrenzt.

Aus der Construction des Apparates ist nach diesen Erörterungen ersichtlich, dass der Platinpol auf seinem Rückwege die Kohle nicht mehr berühren wird; er kehrt in elliptischer Schwingung zur Anfangsstellung zurück. Mit der abermaligen Bildung des Contactes an der Schraube wird die Bewegung begrenzt und die Schwingung erfolgt von Neuem.

Die Zahl der in einer Secunde sich bildenden Funken ist genügend gross, um das Licht nicht stark intermittirend werden zu lassen.

Durch Verstellung des Kohlepoles wird der Funke auf das Maximum der Helligkeit gebracht. Meist muss der Pol gehoben

werden. Für Beobachtungen von kurzer Dauer genügt es, vor oder nach dem Ingangsetzen etwas Substanz mittelst eines Capillarröhrchens auf den Pol zu bringen.

In den meisten Fällen ist es am besten, die Chlorverbindungen zu nehmen.

Handelt es sich darum, das Spectrum lang andauernd zu machen, so muss für eine automatische Befeuchtung des Poles gesorgt werden.

Zu diesem Zwecke nähert man dem schwingenden Platinpol ein mit etwas Substanz-Lösung befeuchtetes elastisches Plättchen, etwa aus Kautschuk, Glimmer oder dergleichen.

Man kann den Pol auch direct in den Spiegel eines auf einem flachen Uhrglase vertheilten Tropfens eintauchen lassen.

Ein kleines Stativ neben der Stromspirale trägt diesen „Befeuchter“.

Wenn das Kohlestäbchen nach Verlauf einer halben Stunde etwa sich am unteren Ende abrundet, so muss die dasselbe tragende Messinghülse ein wenig gedreht werden.

Welcher Pol als der positive zu schalten ist, richtet sich nach den Bedingungen.

Ist Kohle der positive, so ist das Spectrum heller, ist es der Platinpol, so sind die Linien etwas schwächer, der Hintergrund aber dunkler. In letzterem Falle treten einige Platinlinien mit auf.

Die Bewegung des Platinpoles kann je nach den Versuchsbedingungen variirt werden.

So empfiehlt es sich bei schwachen Strömen, den Pol nur an der Unterseite des Kohlestäbchens, also ohne grosse Bahn schwingen zu lassen. Die Contactschraube dient in diesem Falle nur bis zum Entstehen des Funkens, fernerhin ist sie unnöthig. Wird nämlich die zu untersuchende Substanz aufgetragen, so kann es vorkommen, dass in Folge des Widerstandes dieser Schichte der Strom nicht entstehen könnte; es genügt dann, natürlich bei Berührung der beiden Pole, den Contact auf kurze Zeit herzustellen, wodurch Schwingung eintritt und dem Strome am Kohlepol nach einiger Zeit Bahn gebrochen wird.

Das Licht erscheint bei dieser Anordnung fast ganz ruhig.

Ausschliesslich auf diese Bewegung sich stützend, kann man dem Apparate eine ausserordentlich compendiöse Form geben.

Ein Mitschwingen der Stative, das bei der erst beschriebenen Anordnung unter keiner Bedingung stattfinden darf, hat hier keinen weiteren Nachtheil. Man hat dabei vornehmlich nur darauf zu achten, auch hier die Doppelfedern anzubringen, die einerseits den ersten Anstoss mildern — im anderen Falle würde ein unerträgliches Flackern eintreten — und anderseits die volle Stromentfaltung möglich machen.

Ein einziger Trieb genügt, um das Maximum der Helligkeit zu erreichen und das Licht ruhig werden zu lassen.

Alles Übrige bleibt unverändert.

Noch ist zu erwähnen, dass man die bisher angeführten Pole auch durch entsprechende Drahtstückchen aus den meisten Metallen ersetzen kann. Natürlich treten dann die charakteristischen Metalllinien hinzu.

Drahtstücke von 1—1.5 Mm. Durchmesser eignen sich statt des Kohlepoles am besten.

Besitzt das zur Anwendung kommende Metall in Drähten von der Dicke des Platinpoles genügende Elasticität, so kann auch dieser Theil daraus gemacht werden.

Was ich in Bezug auf die Art der Schwingung oben erwähnte, gilt auch hier.

Ich will nun die verschiedenen Spectralerscheinungen im Allgemeinen beschreiben.

Schon bei einer Stromstärke von nur drei Bunsen'schen Elementen und der Anwendung von Chlorverbindungen von nicht zu schwer flüchtigen Metallen, etwa von Yttrium oder Zink und dergleichen, bietet das Spectrum einen prachtvollen Anblick dar. Die charakteristischen Spectrallinien leuchten in ausserordentlichem Glanze, der dadurch noch erhöht wird, dass die Metalllinien auf fast schwarzem Grunde auftreten. Jede, selbst die schwächste hebt sich deutlich ab. Dabei fehlt jedwede Luftlinie.

Bei Anwendung von Kohlepolen ist das Licht weitaus glänzender, als bei blossen Metallpolen, aber im letzteren Falle erscheint das Spectrum noch ruhiger.

Die Linien sind in diesem Falle auch in ihrer Begrenzung nach oben und unten vollkommen fix. Das ganze Spectrum erscheint unbeweglich.

Ich habe dieser Arbeit die Zeichnungen einiger Spectren zur Beurtheilung beigegeben und bemerke hiezu, dass keine mit der hellerleuchteten Scala noch feststellbare Linie fehlt. Drei Bunsen'sche Elemente lieferten den Strom.

Fig. 1 zeigt das Yttriumspectrum,

Fig. 2 das Ytterbiumspectrum,

Fig. 3 das Calciumspectrum.

Alle drei sind unter Anwendung der Chlorverbindungen erzeugt; der positive Pol war Kohle.

Fig. 4 stellt das Kupferspectrum und Fig. 5 und 6 das Silber- und Platinspectrum dar. In diesen letzteren Fällen diente das blanke Metall als Pol.

Man kann aus diesen Abbildungen entnehmen, dass namentlich bei den zum Schlusse angeführten Körpern, das Spectrum nicht völlig identisch ist mit dem des Funkens des Inductions-Apparates. Im Allgemeinen scheint eine Zunahme der Linien des brechbareren und Abnahme des weniger brechbaren Theiles zu bestehen.

Die Fixirung der Spectralerscheinung geschah nach der Bunsen'schen Methode, welche ich bei meinen Arbeiten mit grossem Vortheile anwandte.

Man entnimmt aus den Spectralzeichnungen, dass die zur Anwendung gebrachte Dispersion keine grosse war. So lange es sich nicht darum handelt ein Spectrum mikrometrisch festzustellen, also bloss für Zwecke der chemischen Untersuchung, reicht sie vollständig aus; hier handelt es sich weniger um die absolute Lage der Linien, als um die Zahl derselben im Bereich eines Theilstriches. Diese kann mit genügender Genauigkeit festgestellt werden.

Die Einzeichnung erfolgt nöthigenfalls mit der Loupe.

Zur Herstellung der Normalzeichnung eines Spectrums für meinen Apparat, welche die Grundlage für die späteren Vergleiche abgibt, — im äussersten Falle werden die Spectren

direct verglichen — wende ich einen Strom an, der dem bei den späteren Untersuchungen der Fractionen angewandten möglichst gleich ist.

Da die Beurtheilung irgend eines Präparates einer „Reihe“ in kurzer Zeit geschehen ist, so bediene ich mich zu derartigen Prüfungen einer Bunsen'schen Tauchbatterie von 8—12 Elementen.

Die gefundenen neuen Linien werden gleichfalls mit der Scala festgestellt.

In diesen Fällen hatte es nie Schwierigkeiten, aus dem blossen Anblick des Spectrums die Natur der Hauptmenge der zu untersuchenden Substanz festzustellen, meist war sie übrigens schon von vorneherein bekannt.

In einer späteren Untersuchung werde ich zeigen, dass eine Orientirung auch dann leicht und in kurzer Zeit durchzuführen ist, wenn die Zahl der Linien in die Tausend geht.

Der zu allen Untersuchungen über das Funkenspectrum benützte vorzügliche Apparat ist von Steinheil in München gebaut worden.

Er besitzt zwei Prismen aus schwerstem Flintglase im Winkel von 60° , die so gross sind, dass das Ablese-Fernrohr von 41 Mm. Öffnung und 32 Ctm. Brennweite, mit 8maliger Vergrösserung voll beleuchtet werden kann.

Er ist mit einem vortrefflich gearbeiteten Krüss'schen Mikrometerspaltschlitten versehen. Mit Ausnahme einiger anderen Vorrichtungen ist er im übrigen den bekannten Instrumenten dieser Art analog construiert.

Die Empfindlichkeitsproben.

Das Resultat derselben ist befriedigend.

Die Empfindlichkeit ist in vielen Fällen so gross, dass sie sich nur mit der der Flammenreactionen vergleichen lässt. — Bietet dabei noch den Vortheil einer anhaltenden Erscheinung.

Einige Daten mögen in dieser Beziehung hier Platz finden.

Der als Pol in Anwendung kommende Platindraht kann zu fünf und noch mehr Versuchen verwendet werden, um, von allen leicht abtrennbaren Theilchen gereinigt, mit Hülfe der geringen Menge Legirung, die an ihm haftet, noch alle Spectren erkennen zu lassen.

Aus diesem Grunde muss man den Pol mit einem Messer blank schaben, um ihn zu einem empfindlichen Versuche verwenden zu können.

Untersucht man den Funken, der sich zwischen dem Platinpol und dem reinen Kohlepol bildet, so sieht man vorerst ein deutliches Platinspectrum, daneben aber ganz schwach die Linien vieler anderen Elemente, wie Calcium Magnesium, Natrium, Aluminium u. s. w.

Das Spectrum ist, die Platinlinien ausgenommen, kein ruhiges.

Von Zeit zu Zeit blitzen in grossem Glanze die Spectren der übrigen erwähnten Elemente auf. Offenbar sind dem ursprünglichen Kohlepulver discrete kleine Theilchen dieser Körper als Verunreinigung beigemischt.

Bei der geringsten Menge von Verbindung der leichter flüchtigen Elemente, mit der man den Kohlepol befeuchtet, sind alle diese Spectra verschwunden. Die Kohle wird jetzt weniger angegriffen und das Spectrum der Salzschichte erscheint frei von Platinlinien. Der letzte Umstand erklärt sich aus der Härte der gebildeten, dünnen Schichte der Legirung.

*Löst man ein halbes Gramm Yttererde in Salzsäure auf, verdünnt diese Lösung auf 100 Cc., entnimmt derselben 1 Cc. und gibt abermals auf 100 Cc. Wasser hinzu, so ist in einer Flüssigkeitsmenge von mehreren Cubikmillimetern das Yttrium noch auffindbar. Die Empfindlichkeit geht also über das Millionstel eines Grammes.

Das gilt natürlich nur, wenn keine anderen Substanzen in viel grösserer Menge vorhanden sind.

Man braucht zu all diesen Erscheinungen keinen stärkeren Strom, als den von 2—3 Bunsen'schen Elementen.

Wichtiger als diese Resultate, die nur theoretisches Interesse besitzen, sind die Proben, die angestellt wurden, um nachzuweisen, wie viel eines Körpers neben einem anderen, ein glänzendes Spectrum von grosser Empfindlichkeit gebenden Elemente zu erkennen ist.

Ich verbinde diese Versuche mit einigen Bemerkungen über die Vergleichung der älteren und neueren Methode.

Eine Substanz, die

	99.9	Yt ₂ O ₃
und	0.1	Yb ₂ O ₃
	<hr/> 100.00	

enthielt, liess bei einer Stromstärke von drei Bunsen-Elementen das Ytterbium nicht mehr erkennen.

Dieselben Pole, die bei dieser Prüfung in Anwendung gewesen waren, wurden nun in den durch zwei Flaschen von grosser Oberfläche verstärkten Inductions-Strom eines grossen Ruhmkorff-Apparates eingesetzt, wobei ich bemerke, dass der Platindraht mit der Hand immer an jene Stellen geführt wurde, wo die reichste Imprägnirung sich vorfand. Es war dies unter diesen Umständen nöthig, wenn das Licht auf den grössten Glanz gebracht werden sollte, da die Polsubstanz mit Mächtigkeit zerstäubt wurde. Liess man nämlich den Draht am ursprünglichen Orte stehen, so war das Spectrum in ganz kurzer Zeit verblasst.

Die Stromstärke war die gleiche wie zuerst.

Das so erzeugte Spectrum war überaus schön.

Die Metalllinien traten mit grossem Glanze auf; das Luft-spectrum war bis auf ein paar Streifen verschwunden. Auch darin war von den gesuchten Linien nichts zu finden.

Trotzdem schien es mir unzweifelhaft, dass das mit Hülfe des neuen Apparates erzeugte Spectrum glänzender als das eben besprochene war; auch treten die Linien auf dunklerem Hintergrunde auf und viele sehr schwache liessen sich viel leichter erkennen und bestimmen.

Dabei war das Spectrum des neuen Apparates unter allen Umständen anhaltender.

Ich schritt nun zur Einschaltung von sechs grossen Bunsen'schen Elementen.

Der Glanz der Spectrallinien war nun so erhöht, dass das Auge ein schwaches Intermittiren des Spectrums nicht für die Dauer hätte ertragen können.

Demungeachtet war auch jetzt ein sicheres Resultat nicht zu erhalten.

Für diese Stromstärke zeigte sich, wie aus weiteren Versuchen hervorging, erst eine Menge von 0.2% bestimmt an, bei

3 Elementen etwa bei 0.5%; in diesem letzteren Falle liess auch der Inductionsfunken einen Schluss zu.

Ich betrachte diese Angaben als vorläufige.

Mit der weiterschreitenden Stromstärke nimmt die Empfindlichkeit zu, aber das Auge wird bei länger dauernden Versuchen unangenehm irritirt.

Da die Experimente, die ich anstelle, um zu erreichen, dass selbst bei grösserer Intensität, ohne irgend welche Störung für das Auge, das vollständige Spectrum beobachtbar bleibt, das heisst die schwächsten Linien noch gefunden werden können, noch nicht abgeschlossen sind, so muss ich verzichten, näher auf diese Verhältnisse einzugehen.

Die entsprechenden Versuche für Yttrium bei der Hauptmenge von Ytterbium fielen etwas günstiger aus. Vorausgesetzt, dass das Ytterbium ganz rein war, liegt die noch darin nachweisbare Menge von Yttrium bei 0.1%.

Man entnimmt aus diesen Daten, dass gegenwärtig die Empfindlichkeit durch Verbesserung der Construction des Apparates weit grösser geworden ist, als ich in meiner ersten Publication angab. Wie gesagt, dürfte sich dieselbe noch um Bedeutendes erhöhen lassen.

Noch sei mir gestattet, einige Versuche flüchtig zu berühren, die, obwohl nicht unbedingt zur Beurtheilung dieses Verfahrens nöthig, doch für die Art dieser Methode charakteristisch sind.

Es ist nicht nöthig Lösungen anzuwenden, es ist nur zweckmässiger, weil dies eine länger dauernde Imprägnirung möglich macht. Man kann schwerlösliche Verbindungen, Silicate, geglühte in allen Lösungsmitteln unlösliche Oxyde u. dgl. m., mit ein bisschen Graphit gemengt, in eine eigens an der Längsseite des Kohlestäbchens mit ein paar Feilstrichen hergestellte Rinne eingepresst, direct untersuchen.

Sie geben deutlich die den in denselben enthaltenen Metalle entsprechenden Reactionen.

Allem Anscheine nach hat diese Methode für die chemische Analyse, ihrer leichten Handlichkeit, Empfindlichkeit und des geringen Preises ihrer Apparate wegen eine weitere Zukunft.

3 Elementen etwa bei 0.5⁰/₀; in diesem letzteren Falle liess auch der Inductionsfunken einen Schluss zu.

Ich betrachte diese Angaben als vorläufige.

Mit der weiterschreitenden Stromstärke nimmt die Empfindlichkeit zu, aber das Auge wird bei länger dauernden Versuchen unangenehm irritirt.

Da die Experimente, die ich anstelle, um zu erreichen, dass selbst bei grösserer Intensität, ohne irgend welche Störung für das Auge, das vollständige Spectrum beobachtbar bleibt, das heisst die schwächsten Linien noch gefunden werden können, noch nicht abgeschlossen sind, so muss ich verzichten, näher auf diese Verhältnisse einzugehen.

Die entsprechenden Versuche für Yttrium bei der Hauptmenge von Ytterbium fielen etwas günstiger aus. Vorausgesetzt, dass das Ytterbium ganz rein war, liegt die noch darin nachweisbare Menge von Yttrium bei 0.1⁰/₀.

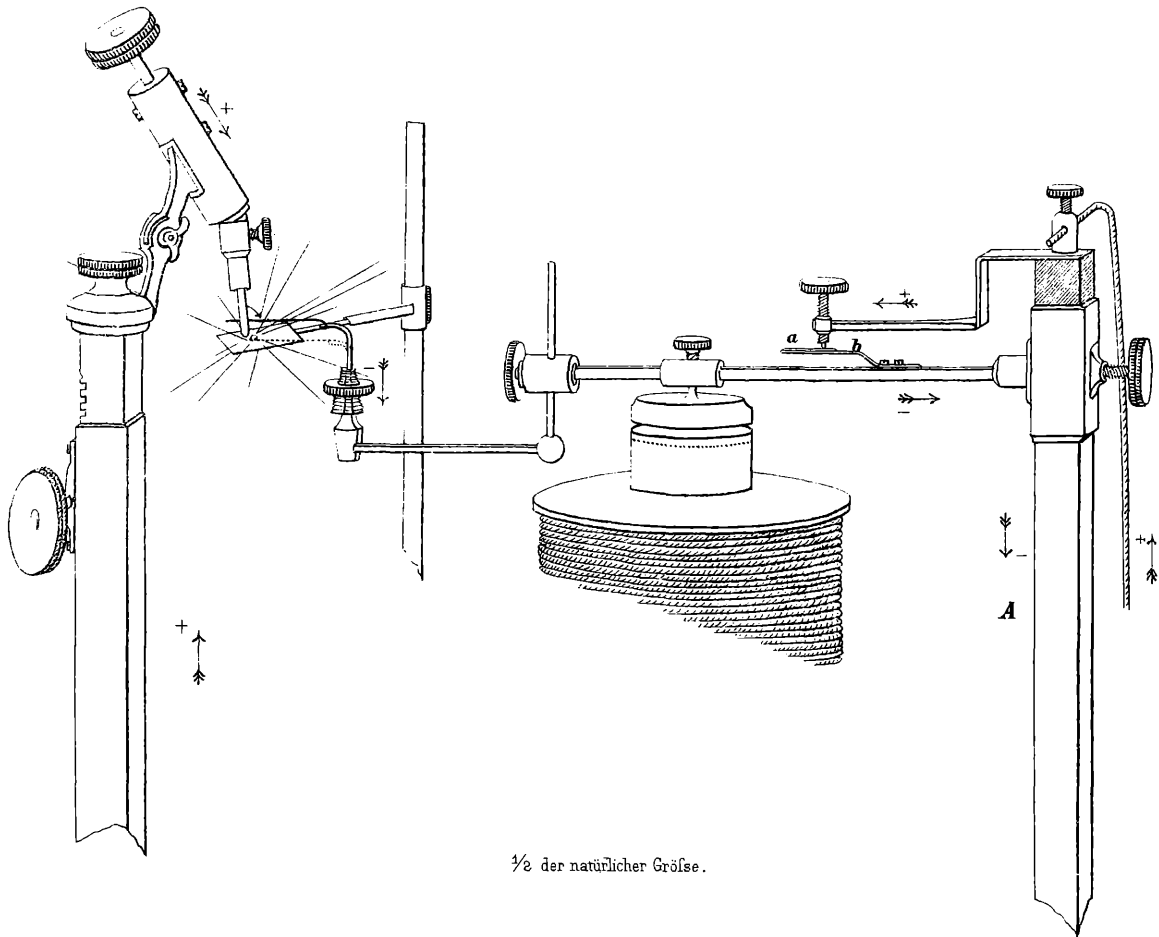
Man entnimmt aus diesen Daten, dass gegenwärtig die Empfindlichkeit durch Verbesserung der Construction des Apparates weit grösser geworden ist, als ich in meiner ersten Publication angab. Wie gesagt, dürfte sich dieselbe noch um Bedeutendes erhöhen lassen.

Noch sei mir gestattet, einige Versuche flüchtig zu berühren, die, obwohl nicht unbedingt zur Beurtheilung dieses Verfahrens nöthig, doch für die Art dieser Methode charakteristisch sind.

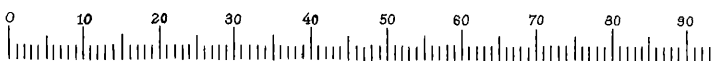
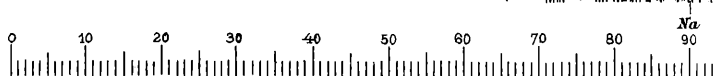
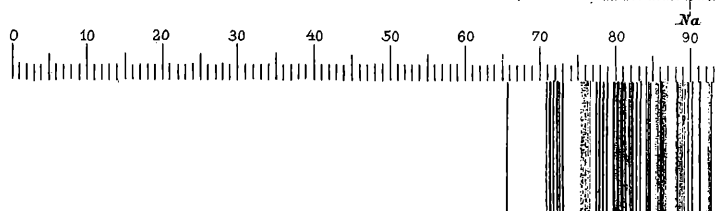
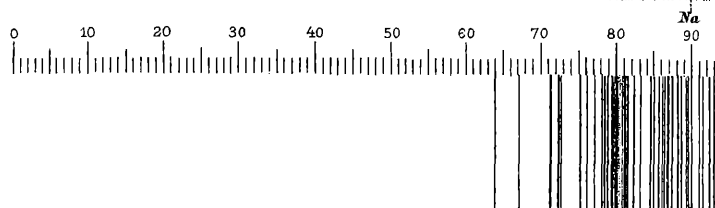
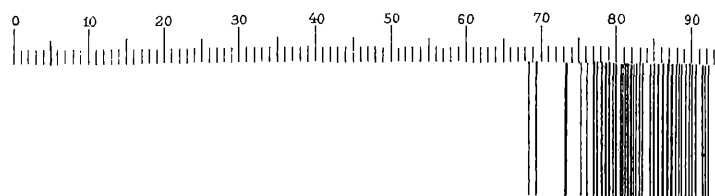
Es ist nicht nöthig Lösungen anzuwenden, es ist nur zweckmässiger, weil dies eine länger dauernde Imprägnirung möglich macht. Man kann schwerlösliche Verbindungen, Silicate, geglühte in allen Lösungsmitteln unlösliche Oxyde u. dgl. m., mit ein bischen Graphit gemengt, in eine eigens an der Längsseite des Kohlestäbchens mit ein paar Feilstrichen hergestellte Rinne eingepresst, direct untersuchen.

Sie geben deutlich die den in denselben enthaltenen Metalle entsprechenden Reactionen.

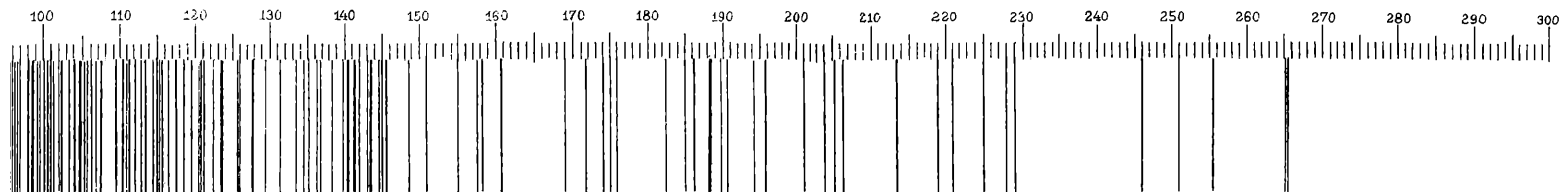
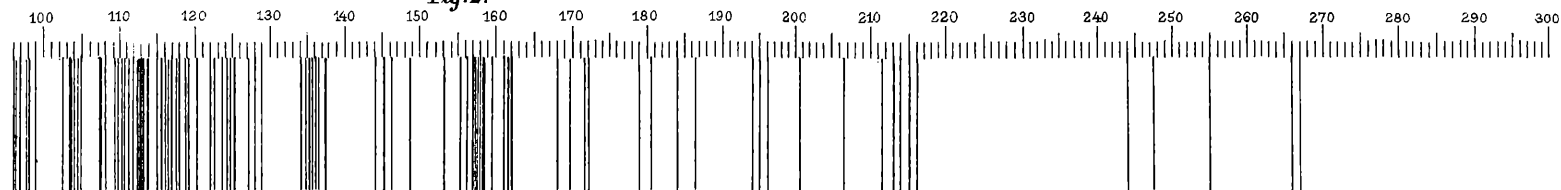
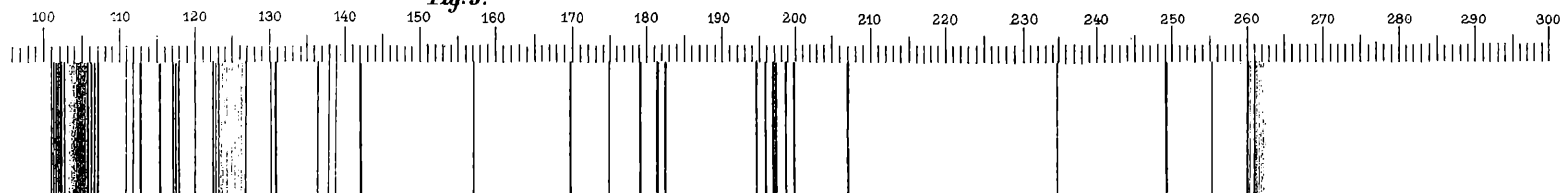
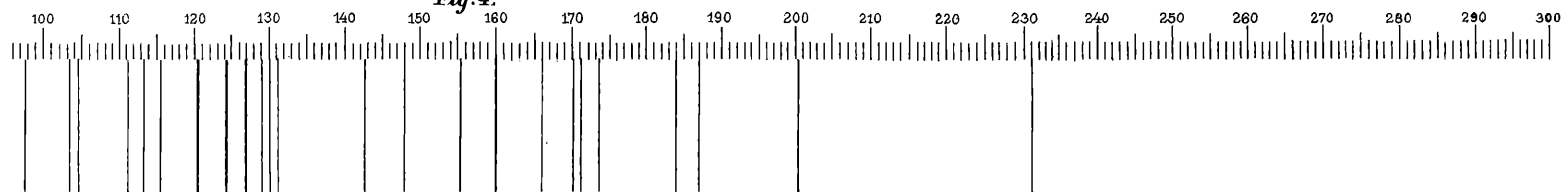
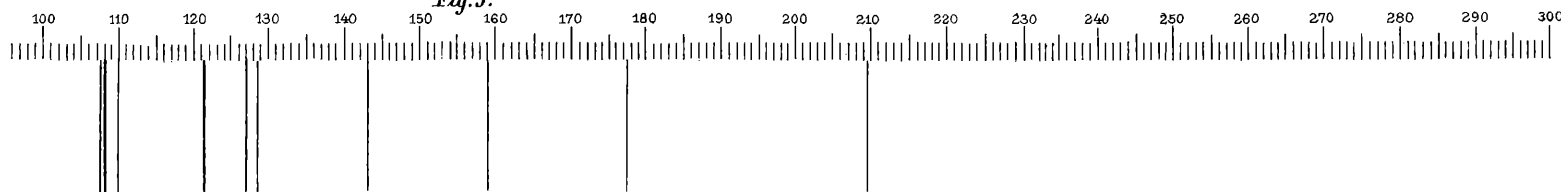
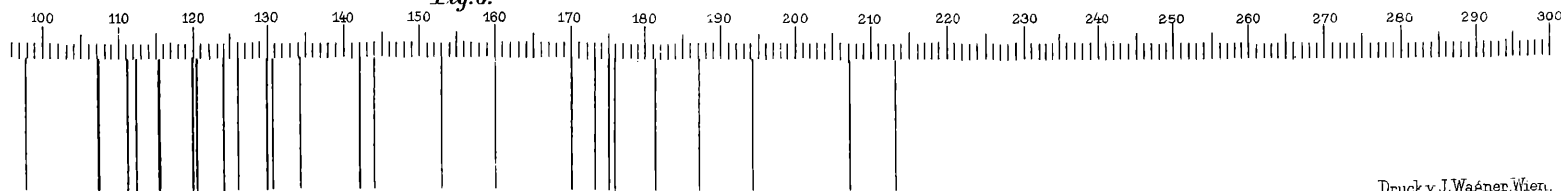
Allem Anscheine nach hat diese Methode für die chemische Analyse, ihrer leichten Handlichkeit, Empfindlichkeit und des geringen Preises ihrer Apparate wegen eine weitere Zukunft.



Auer v. Welsbach : Über die Erden des Gadolinit von Ytterby II. das Spectralver.



Autor del. F. Schima lith.

Fig. 1.*Fig. 2.**Fig. 3.**Fig. 4.**Fig. 5.**Fig. 6.*

Nebenbei gesagt kosten dieselben etwa den zehnten Theil der bisherigen Apparate, sind dem Versagen nicht ausgesetzt und können so zu sagen, durch galvanische Ströme nicht unbrauchbar gemacht werden.

Einer speciellen Anwendung möchte ich noch gedenken und das ist zu Demonstrationszwecken in Vorlesungen.

Es ist in dieser Beziehung bereits der Anfang gemacht und zwar von auf diesem Gebiete selten berufener Seite.

Alle Vortheile, die gerade dieses Instrument besitzt, dürften demselben vor allen anderen den Vorzug geben.

Bei dem Glanze dieser Spectren kann man noch einen Schritt weiter machen.

Werden die Strahlen des Bogens durch eine Objectivlinse parallel gemacht und dann durch eine Cylinderlinse zur Brennpunktlinie vereinigt, so steigt schon bei 5—6 Elementen die Leuchtkraft des Spectrums bis zur Unerträglichkeit für das Auge.

Der Objectivdarstellung dürften sonach keine grossen Schwierigkeiten in dem Wege stehen. Wenigstens sieht man in dem sonst dunklen Zimmer das auf einen Schirm geworfene Spectrum bis auf ein halbes Meter vom Ocular deutlich.

Bei dem Umstande, dass es gelingt, die Spectrallinien auf ganz dunklem Hintergrunde zu entwerfen, lassen sich aus dieser Verstärkung des Lichtes neue Beziehungen ableiten, worüber ich nächstens berichten werde.
